Über einige Benzidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

THEODOR WOHLFAHRT

aus Forchtenberg.

Giessen 1902

v. Münchow'sche Hof- u. Universitätsdruckerei (Otto Kindt).

Über einige Benzidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

THEODOR WOHLFAHRT

aus Forchtenberg.

GIESSEN 1902

v. Münchow'sche Hof- u. Universitätsdruckerei (Otto Kindt).

Referent: Herr Prof. Dr. Elbs.

Einleitung.

Benzidine stellt man sich gewöhnlich dadurch her, dass man die entsprechenden Nitrokörper in alkalischer Lösung zu Hydrazokörpern reduziert und diese dann in sauerer Lösung umlagert.

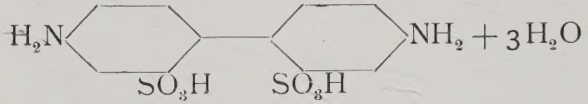
Die Arbeiten von Elbs und Schülern über die elektrochemische Reduktion von Nitrokörpern in alkalischer Lösung (Litteraturzusammenstellung Z. f. Elektrochemie VII. 133) gestatten nun, sich auf verhältnismässig einfache Art die gewünschten Hydrazokörper rein darzustellen. Auf Grund dieser Untersuchungen stellte ich mir mit Hilfe des elektrischen Stromes mein Ausgangsmaterial her.

Die Reduktion auf rein chemischem Wege mittelst Zink und Natronlauge ist ziemlich unbequem und liefert auch keine reinen Produkte, die dann bei der Umlagerung alle möglichen Nebenreaktionen geben. Es ist deshalb erklärlich, warum ganz bekannte Benzidine, z. B. die Benzidin-m-disulfonsäure und die o-Tolidin-m-disulfonsäure, noch nicht erschöpfend untersucht worden sind.

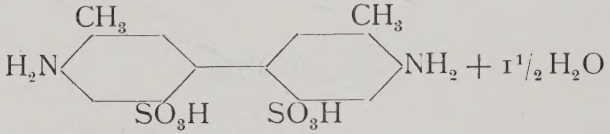
Die umfassenden Arbeiten von Limpricht A. 260, 310 und Dr. Helle A. 270, 359 haben zwar viel zur Kenntnis obengenannter Sulfonsäuren beigetragen. Ich habe mir auch, was meine Untersuchungen anbelangt, die in der betreffenden Litteratur erteilten Ratschläge zu Nutzen gemacht.

Zur näheren Untersuchung wurden folgende Benzidine ausgewählt.

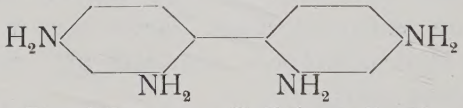
1) Benzidin-m-disulfonsäure



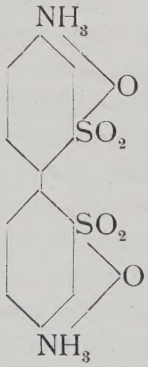
2) o-Tolidin-m-disulfonsäure



3) m-Diaminobenzidin



Da die Benzidin- resp. Tolidin-m-disulfonsäure kaum in Wasser und Säuren ausser konz. Schwefelsäure, dagegen leicht in Alkali löslich ist, so glaube ich annehmen zu können, dass hier ein intramolekulares Salz vorliegt. Es dürfte also z. B. der Benzidin-m-disulfonsäure folgende dem Ammoniumsalz einer Sulfonsäure entsprechende Formel zukommen:



Das Verhalten bei der Acetylierung spricht ebenfalls für diese Auffassung. Auch den Bidiazokörpern obiger Sulfonsäuren kommt eine solche innere Salzbildung zu.

I. Teil.

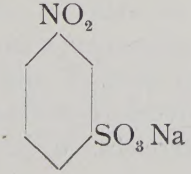
Ausgangsmaterial.

Darstellung der Benzidin-m-disulfonsäure.

Sulfonierung des Nitrobenzols.

Man erwärme ein Gemisch von 100 g Nitrobenzol und 400 g rauchender Schwefelsäure in einem Rundkolben mittelst Heitztrichters zwei Stunden lang auf 150—160°. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in $1^1/_2$—2 Liter Wasser und sättigt die überschüssige Schwefelsäure und die entstandene Sulfonsäure in der Wärme mit Soda ab. Der Neutralisationspunkt ist daran zu erkennen, dass die zuerst rotbraune Farbe der Lösung in schwarzbraun umschlägt. Nun wird soweit eingedampft, bis sich deutlich Krystalle auf der Oberfläche bilden. Hierauf lässt man auf 38° erkalten und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab (am besten mit einem Koliertuch).

Diese Krystallmasse besteht nun zum grossen Teil aus Nitrobenzol-m-sulfonsaurem Natrium



zum geringen Teil aus Natriumsulfat. Zur Trennung beider benutzt man die Löslichkeit des ersteren in Alkohol.

Die lufttrockene Substanz wird am Rückflusskühler mit Alkohol mehrmals ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das wasserfreie sulfonsaure Natrium in weissen glänzenden Blättchen ab, die abgesaugt und an der Luft getrocknet werden. Der in Alkohol scheinbar unlösliche Rückstand besteht nun nicht nur aus Natriumsulfat, sondern enthält auch noch eine ziemliche Menge Nitrobenzol-m-sulfosaures Natrium. Um dieses zu gewinnen, löst man den Rückstand in heissem Wasser, filtriert, dampft ein bis zur Krystallbildung und lässt erkalten.

Das Gemisch von sulfonsaurem Natrium und Natriumsulfat wird nach dem Trocknen wieder mit Alkohol ausgekocht und auf diese Weise noch eine beträchtliche Menge an sulfonsaurem Natrium gewonnen.

Ausbeute: 71% der Theorie.

Reduktion des Nitrobenzol-m-sulfonsauren Natriums zu Hydrazobenzol-m-sulfonsaurem Natrium und Umlagerung zur Benzidin-m-Disulfonsäure.

Anode: Bleistreifen.

Anoden-Flüssigkeit: kalt gesättigte Sodalösung.

Das Ganze in einer Thonzelle von 22 cm Höhe und 6,5 cm Durchmesser.

Kathode: Nickeldrahtnetz von 5 qdcm einseitiger Oberfläche.

Becherglas: Höhe 22 cm, Durchmesser 9 cm.

Die ganze Elektrolyse wird im kochenden Wasserbad gemacht, damit bei der starken Konzentration nichts auskrystallisiert.

Löse 60 g Nitrobenzol-m-sulfonsaures Natrium in 350 bis 400 ccm heissem Wasser und elektrolysiere mit einer Stromdichte von 4 Ampère pro qdcm bis zum Azokörper. Ist dieser Punkt erreicht, d. h. die dazu erforderliche

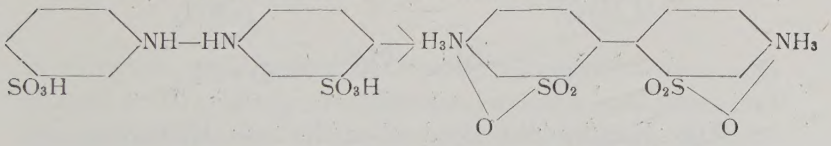
Menge Strom eingeleitet, was nach Verlauf von ungefähr 1½ Stunden der Fall ist, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne rote Färbung an.

Um nun bis zum Hydrazokörper weiter zu reduzieren, genügt eine Stromdichte von 1—0,4 A. pro qdcm. Nachdem die theoretische Strommenge (35,4 A. St.) eingeleitet ist, fährt man noch etwa ½ Stunde mit Reduzieren fort, wobei die Lösung eine schwach gelbe Färbung zeigt. Das Umlagern geschieht in verdünnter Schwefelsäure.

(250 g konz. Schwefelsäure
500 „ Wasser)

Erhitze die Schwefelsäure in einer Porzellanschale bis fast zum Sieden und lasse dann die Hydrazolösung mittelst Heber (während noch Strom durch die Lösung geht) zu der heissen Schwefelsäure fliessen. Kocht man nun kurze Zeit, so scheidet sich ein dicker Niederschlag ab, der sich beim Erkalten noch etwas vermehrt. Hierauf saugt man den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Um die Benzidin-m-disulfonsäure von Verunreinigungen durch die Thonzelle wie z. B. Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure zu befreien, löst man dieselbe in überschüssigem Ammoniak auf, erhitzt und filtriert. Auf Zusatz von viel konz. Salzsäure zum Filtrat scheidet sich die freie Benzidin-m-disulfonsäure in schönen farblosen Krystallen ab.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 55,5 % der Theorie (auf Nitrobenzol-m-sulfonsaures Natrium berechnet)



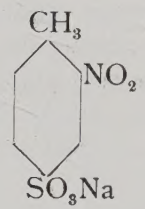
Darstellung der o-Tolidin-m-disulfonsäure.

Sulfonierung des o-Nitrotoluols.

Eine Mischung von 100 g o-Nitrotoluol und 300 g rauchender Schwefelsäure wird 5 Stunden lang auf ungefähr

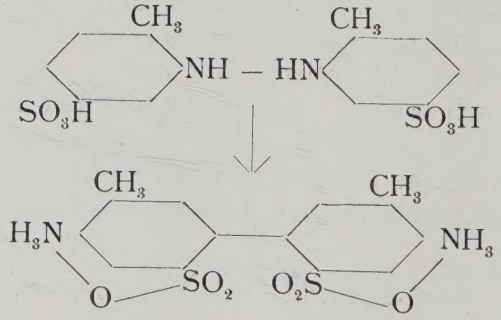
110° erhitzt. Dies ist am einfachsten zu erreichen, wenn sich der Rundkolben in einer siedenden konz. Kochsalzlösung befindet.

Weitere Behandlung wie bei der Sulfonierung des Nitrobenzols.



Die Ausbeute an o-Nitrotoluol-p-sulfonsaurem Natrium gestaltet sich aber bedeutend besser; sie beträgt 95 % der Theorie.

Die Reduktion zum Hydrazokörper und die Umlagerung zum Tolidin wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie beim Nitrobenzol-m-sulfonsauren Natrium.



Das Rohprodukt wird ebenfalls zur Reinigung in Ammoniak gelöst, filtriert und mit viel konz. Salzsäure ausgefällt. Auf diese Weise erhält man die o-Tolidin-m-disulfonsäure in weissen, feinen, seideglänzenden Nadeln.

Ausbeute: 56 % der Theorie (auf o-Nitrotoluol-p-sulfonsaures Natrium berechnet).

Darstellung des m-Diaminobenzidins.

Reduktion des m-Nitranilins zu m-Diaminohydrazobenzol.

Als Ausgangsprodukt diente mir das technische m-Nitranilin.

Die Zusammenstellung des Elektrolysierapparats ist dieselbe, wie bei der Reduktion des Nitrobenzol-m-sulfonsauren Natriums.

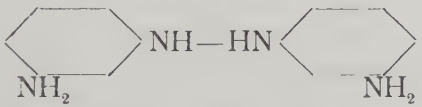
Verwendet wurden:

25 g Nitranilin,
350 ccm Alkohol,
50 ccm Wasser,
3 g Natriumacetat als Leitsalz.

Die alkoholische Lösung des technischen m-Nitranilins muss vor dem Einfüllen in das Elektrolysiergefäss filtriert werden, um von ungelösten, harzigen Rückständen zu trennen.

Die Reduktion braucht nicht im heissen Wasserbad zu erfolgen, weil sich die alkoholische Lösung schon durch den Strom bis zum Sieden erhitzt.

Ist genügend lange Strom durchgeleitet, so fällt das m-Diaminohydrazobenzol



in schwach gelb gefärbten, sandigen Krystallkörnern aus. Hat die Ausscheidung nachgelassen, so kühlt man etwas und saugt die Krystalle ab, die mit Alkohol, Wasser, Alkohol und ev. Petroläther nachgewaschen werden. Das so erhaltene Produkt kann zwischen Filtrierpapier abgepresst und dann an der Luft getrocknet werden, ohne dass eine Oxydation zum Azokörper erfolgt.

Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

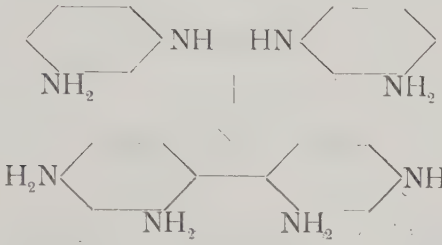
Bei der Reduktion sind mir folgende Punkte aufgefallen. Es ist viel mehr Strom nötig, als der theoretischen Menge entspricht, bis der Hydrazokörper anfängt auszufallen.

Ist die theoretische Strommenge für den Azokörper eingeleitet, so kann noch lange mit derselben Stromdichte (4 A. pro qcm) reduziert werden, ohne dass sich merklich Wasserstoff entwickelt. Dies ist nur dadurch zu erklären, dass der Luftsauerstoff immer wieder oxydiert, so dass ein grosser Teil des Wasserstoffs zur Reduktion des Sauerstoffs der Luft verbraucht wird. Wird die Lösung im Verlauf der Reduktion zu alkalisch, so ist die Ausbeute an Hydrazokörper gering. Man kann sich helfen, wenn man die starke Alkalität durch Essigsäure abschwächt oder wenn man mit Wasser den Azokörper ausfällt, absaugt, auswäscht und in alkoholischer Lösung wieder weiter reduziert.

Umlagerung zum m-Diaminobenzidin.

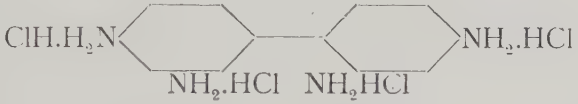
Kopp giebt (Inaug.-Diss. Giessen 1898) einen etwas umständlichen Weg an, um den Hydrazokörper in das Benzidin umzulagern. Ich suchte mir einen anderen Weg, der auch zu einer ganz guten Ausbeute führte. Da das salzsaure Salz des m-Diaminobenzidins in Wasser leicht löslich ist, so muss natürlich die Umlagerung in einer Flüssigkeit erfolgen, die kein Wasser enthält und in der der Hydrazokörper sich leicht löst; dazu diente mir Eisessig. Das m-Diaminohydrazobenzol wird in der Wärme in Eisessig gelöst. Zu der kochend heissen Lösung gab ich langsam konz. Salzsäure. Die Umlagerung erfolgt unter heftigem Aufschäumen, und das salzsaure Salz des m-Diaminobenzidins scheidet sich in sandigen Krystallen aus. Die Flüssigkeit nimmt eine braunviolette Farbe an. Nach dem Abkühlen wird mit Alkohol verdünnt und abgesaugt. Das salzsaure m-Diaminobenzidin wird so in grauweissen

Krystallen erhalten. Zum Umkrystallisieren löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt mit Alkohol und konz. Salzsäure, worauf nach kurzer Zeit der Körper auskrystallisiert. Die violette Farbe der Krystalle kann zum Teil durch Kochen mit Alkohol entfernt werden.



Um nachzuweisen, welche Formel dem salzsauren Salze des m-Diaminobenzidins zukommt, wurde dasselbe in Wasser gelöst und mittelst Silbernitrat der Gehalt an Salzsäure bestimmt.

Die Analyse hat folgende Formel ergeben:



Theorie 39,4 % Cl
gefunden 39,0 % Cl.

Die Ausbeute beträgt 85—90 % der Theorie.

Darstellung der freien Base aus dem salzsauren Salz.

Löse das salzsaure Salz in wenig Wasser und gebe unter Kühlung und Umrühren langsam Natronlauge zu. Der zuerst sich ausscheidende weisse flockige Niederschlag verschwindet nach kurzer Zeit, und die freie Base scheidet sich in graubraunen Krystallblättchen aus. Neben den Krystallen wird auch eine schwarze Schmiere erhalten, die nach einiger Zeit fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniumsulfid noch freie Base liefert.

Schmelzpunkt 165°.

II. Teil.

Untersuchungen.

Im Verlauf der Arbeit hat sich ergeben, dass die o-Tolidin-m-disulfonsäure im allgemeinen bessere Resultate und Ausbeuten liefert, als die Benzidin-m-disulfonsäure. Ich möchte deshalb bei der näheren Besprechung die erstere an die Spitze stellen und erst darnach näher auf die Benzidin-m-disulfonsäure eingehen.

Es ist naheliegend, sich zunächst einmal die Bidiazoverbindung der o-Tolidin-m-disulfonsäure herzustellen und Versuche darüber anzustellen, ob sich nach dem Verfahren von Sandmeyer vielleicht die Diazogruppe durch ein Halogen etc. ersetzen lässt. Zur Diazotierung benutzte ich die Vorschrift von Limpricht A. 260, 310, nur arbeitete ich mit anderen Konzentrationsverhältnissen und hatte dabei den Vorteil, den festen Bidiazokörper sofort zu erhalten und nicht erst nach tagelangem Stehen der Lösung in der Kälte.

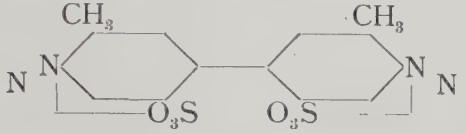
Verwendet wurden:

10 g o-Tolidin-m-disulfonsäure
3,7 g Natriumnitrit (80 %ig)
30 g konz. Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt.

Man löst die o-Tolidin-m-disulfonsäure in Natronlauge auf und giebt das vorher in Wasser gelöste Natriumnitrit hinzu.

Hierauf kühlt man stark mit Eis und lässt langsam unter Umrühren die verdünnte Salzsäure zufliessen. Die anfänglich schwarzrote Lösung wird nach weiterem Zusatz von Salzsäure allmählich heller, und der Bidiazokörper scheidet sich in schwach rot oder braun gefärbten Krystallnadeln aus. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen.

Die Ausbeute beträgt 97 %. Die Schwerlöslichkeit in verdünnten Säuren lässt auf ein inneres Salz schliessen und es kommt ihm demnach folgende Formel zu:



Ersatz der Diazogruppe durch Chlor.

Es wurde auf verschiedene Weise probiert, die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, doch nur ein Weg führte einigermaassen zum Ziel. Ich kann schon zum Voraus bemerken, dass sowohl die freie Säure des Dichlorderivats als auch das Natrium oder Bariumsalz in Wasser sehr leicht löslich sind, und es ist deshalb nicht ganz leicht, diese Produkte verhältnismässig rein zu gewinnen.

3 g Kupferchlorid und 2 g Kupfer wurden in konz. Salzsäure gelöst, um eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure zu erhalten. Zur Probe, ob sich Kupferchlorür gebildet hat, darf man nur einen Tropfen der Lösung in Wasser bringen, wobei ein weisser Niederschlag die Bildung von Kupferchlorür anzeigt. Zu dieser kochend heissen Lösung wurden langsam 10 g Bidiazokörper (in Salzsäure aufgeschlämmt) gegeben, wobei sich lebhaft Stickstoff entwickelte. Koche kurze Zeit und lasse erkalten. Die ganze Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der eine schwarzgrüne Farbe zeigt. Mit Wasser versetzt scheidet sich das Kupferchlorür ab, das abfiltriert wird.

In das Filtrat wird so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Kupfer ausgefallen ist. Die nun kupferfreie Flüssigkeit wird langsam eingedunstet, um die Salzsäure zu entfernen. Sie verdichtet sich nach und nach zu einem dicken Syrup, der beim Erkalten zu einer glasharten Masse erstarrt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Nach langem Stehen an der Luft bilden sich schwachbraun gefärbte Krystalle.

Zur Analyse suchte ich mir nun das Bariumsalz herzustellen. Die wässrige Lösung der freien Dichlordisulfonsäure wird in der Wärme mit Bariumkarbonat versetzt und filtriert.

Aus dem sehr konzentrierten Filtrat scheidet sich das Bariumsalz in weissen, feinen Krystallen aus, die abgesaugt werden. Da das Salz in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, so kann man es in dieser Menge nicht daraus umkrystallisieren und deshalb auch nicht ganz rein erhalten. Die lufttrockene Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht $3^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Barium-Bestimmung.

Alle Barium-Bestimmungen, die ich in meiner Arbeit ausgeführt habe, wurden auf folgende Art gemacht:

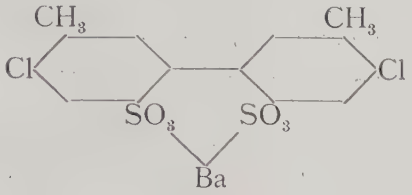
Man glüht eine bestimmte Menge Substanz im gewogenen Platintiegel, bis der Rückstand fast weiss ist. Hierauf giebt man einige Tropfen chemisch reine konz. Schwefelsäure in den Tiegel und verdampft vorsichtig zur Trockne. Das Bariumsulfid und Bariumcarbonat wird dadurch in Bariumsulfat übergeführt. Nun wird nochmals geglüht. Auf diese Weise lassen sich diese Bestimmungen sehr einfach ausführen.

Die Analyse ergab:

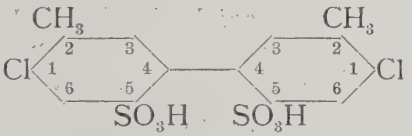
Substanz: 0,1861 g
$BaSO_4$: 0,0777 g
Ba
Theorie: 25,1 %
gefunden: 24,6 %

Substanz: 0,1821 g	Cl	Theorie: 12,8 %
AgCl: 0,0877 g		gefunden: 11,91 %

Also ist die Formel des Bariumsalzes:



Dass bei dieser Reaktion auch Phenol entsteht, ist erklärlich. Diese Salze sind auch sehr leicht in Wasser löslich und können deshalb kaum von denen des Dichlorderivats getrennt werden. Daher die Ungenauigkeit in der Analyse. Jedenfalls kann man daraus ersehen, dass die 1-1Dichlor 2-2-Dimethyl-Diphenyl 5-5-Disulfonsäure



auf diese Weise entsteht.

Da dieser Körper so schwer zu isolieren ist, so versuchte ich gar nicht weiter die Diazogruppe durch Brom resp. Jod zu ersetzen.

Dr. Helle hat schon Versuche darüber angestellt, was wohl entstehen wird, wenn man den Bidiazokörper mit Alkohol kocht. Er gelangte dabei zu dem Resultat, dass auf diese Weise kein einheitlicher Körper zu erhalten sei, was ich im Folgenden auch bestätigen kann. Ich machte jedoch einige Beobachtungen, die Dr. Helle nicht erwähnt, und die ich etwas näher besprechen möchte.

Kocht man den Bidiazokörper mit Alkohol und einigen Tropfen reiner konz. Schwefelsäure, so nimmt der zu-

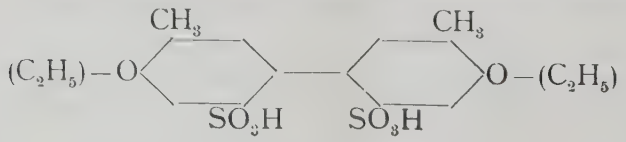
erst schwach rot gefärbte Körper unter lebhafter Gasentwicklung eine tief graugrüne Farbe an, die, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wieder in gelbrot übergeht. Lässt man erkalten und filtriert ab, so erhält man einen Krystallbrei, bestehend aus dünnen, farblosen Blättchen und einer gelbroten Schmiere (Neumann B. 23). Die Krystalle sind in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. In Soda ist das so erhaltene Produkt ebenfalls unlöslich. Das ist aber kaum möglich, wenn eine freie Sulfonsäure vorliegt. Ich vermutete deshalb sehr, dass sich ein Ester gebildet, was im Folgenden auch einigermassen bestätigt wird. Kocht man nämlich die Krystalle mit Natronlauge, so gehen sie mit tief roter Farbe in Lösung. Giebt man Salzsäure hinzu, so fällt ein gelber, voluminöser Körper aus, der sich nun leicht in Wasser und Soda auflöst.

Von diesem Produkt stellte ich mir nun mittelst Bariumcarbonat das Bariumsalz her, das in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist.

Um das Bariumsalz rein zu erhalten, kochte ich den roten Krystallbrei mit Barytwasser, wobei er in Lösung ging, fällte den überschüssigen Baryt in der Hitze mit Kohlensäure aus und erhielt im Filtrat wieder das obengenannte gelbe Bariumsalz.

Es wurden nun verschiedentlich Schwefel- und Bariumbestimmungen ausgeführt, ohne dass eine passende Formel gefunden werden konnte.

Einige Analysen lassen einen Phenoläther vermuten:



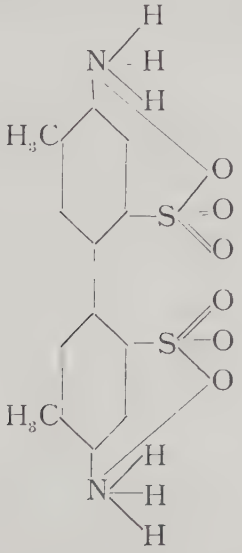
Versuche über Acetylierung der o-Tolidin-m-disulfonsäure.

Ich benutzte dabei die Angaben von Zehra B. 23. 3460 über die Acetylierung einer Benzidinmonosulfonsäure.

Die freie o-Tolidin-m-disulfonsäure zu acetylieren gelingt nicht. Erst wenn das Natriumsalz der o-Tolidin-m-disulfonsäure mit Essigsäureanhydrid behandelt wird, erhält man ein Acetylderivat.

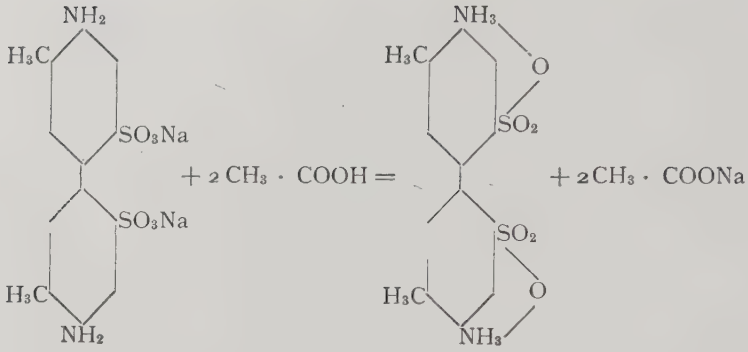
Die Begründung, warum nur auf diese eine Weise die Acetylierung durchgeführt werden kann, ist nicht allzu schwer.

Denkt man sich die Konstitutionsformel der o-Tolidin-m-disulfonsäure folgendermassen: (siehe Einleitung)



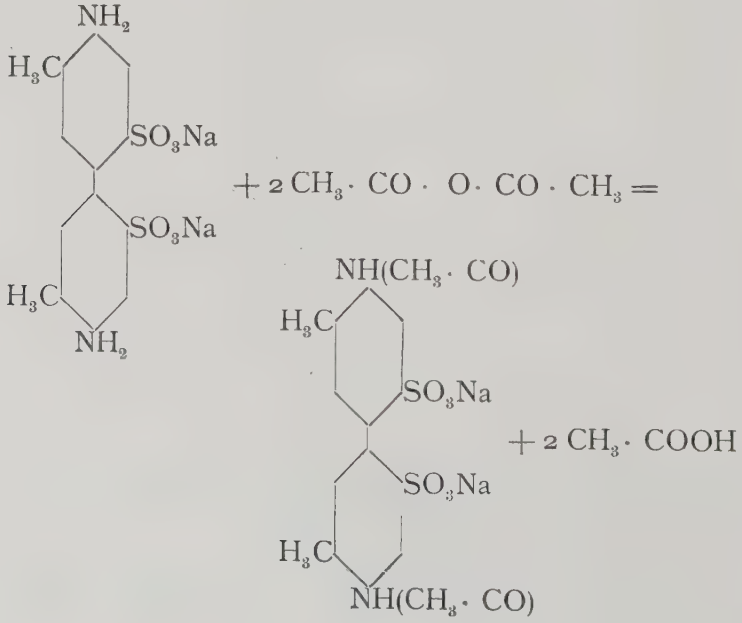
so ist das obige Verhalten derselben erklärlich, da sich Ammoniumsalze nicht acetylieren lassen.

Benützt man nun das Natriumsalz der o-Tolidin-m-disulfonsäure und versucht mit Eisessig zu acetylieren, so geht folgende Umsetzung vor sich:



Also bildet sich die Säure wieder zurück, und es kann keine Acetylierung stattfinden.

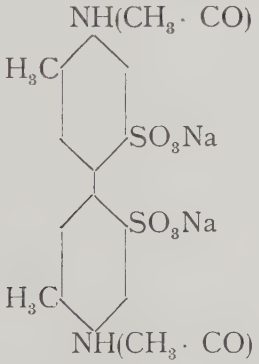
Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid muss meiner Überlegung nach nachstehende Reaktion eintreten:



Hat sich einmal die Acetylverbindung gebildet, so ist der basische Charakter der beiden Amidogruppen so abgeschwächt, dass keine innere Salzbildung auftreten kann. Die sich bildende Essigsäure ist nicht stark genug, ihrerseits Natriumacetat zu bilden und so die freie Sulfonsäure zu regenerieren. Ich erhielt auf diese Weise das Natriumsalz nicht nur einer Dimonoacetylverbindung, sondern auch einer Bidiacetylverbindung.

Kocht man das Natriumsalz der o-Tolidin-m-disulfonsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so erhält man einen weissen, aufgequollenen Körper, der nach kurzer Zeit in Lösung geht. Diese Lösung scheidet nach längerem Erhitzen unter Stossen weisse, nadelförmig Krystalle aus. Daraus schloss ich, dass ich es hier mit zwei verschiedenen Acetylverbindungen zu thun hatte und stellte darnach meine Untersuchungen an.

Darstellung der Dimonoacetylverbindung.



10 g o-Tolidin-m-disulfonsaures Natrium wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Nach ungefähr 10 Minuten ging der Körper in Lösung. In diesem Augenblick filtrierte ich durch Glaswolle von noch ungelöst Gebliebenem ab und versetzte das Filtrat mit viel Alkohol. Nach langem Stehen in der Kälte

schieden sich kleine weisse Nädelchen ab, die abgesaugt und mit Alkokol nachgewaschen wurden. Dieses Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und kann aus dieser Lösung nur durch Fällen mit viel Alkohol erhalten werden.

Die luftrockene Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz auf 110—115° erhitzt. Aus dem Verlust an Gewicht konnte ein Gehalt von 3 Molekülen Krystallalkohol berechnet werden. Die Menge des Krystallalkohols wurde hier, wie in den folgenden Acetylderivaten, nicht quantitativ bestimmt. Mittelst der Jodoformreaktion wurde nur qualitativ nachgewiesen, dass diese Produkte zum Teil mit Alkohol krystallisieren.

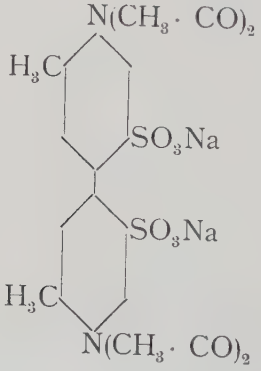
Schwefelbestimmung

Substanz:	0,2804 g	Theorie:	12,8 %
$BaSO_4$:	0,2515 g	gefunden:	12,4 %.

Natriumbestimmung

Substanz:	0,4516 g	Theorie:	9,20 %
Na_2SO_4:	0,1245 g	gefunden:	8,95 %.

Darstellung der Bidiacetylverbindung.



Dieselben Gewichtsmengen wie vorhin werden am Rückflusskühler gekocht, bis sich keine Krystalle mehr aus der Lösung abscheiden. Nun läst man abkühlen, versetzt mit Alkohol und saugt ab. Das Natriumsalz wird

in wenig warmem Wasser gelöst und mit viel Alkohol in nadelförmigen, farblosen Krystallen ausgefällt.

Es wurden $2^1/_2$ Moleküle Krystallalkohol gefunden. Ferner ergab die Analyse:

Schwefel:

Substanz: 0,4683 g	Theorie: 10,95 %
$BaSO_4$: 0,3595 g	gefunden: 10,56 %.

Natrium:

Substanz: 0,4294 g	Theorie: 7,88 %
Na_2SO_4: 0,1030 g	gefunden: 7,81 %.

Auch dieses Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Die Natriumanalysen wurden in der Weise ausgeführt, wie die schon früher besprochenen Bariumbestimmungen.

Ehe ich die o-Tolidin-m-disulfonsäure verlasse, möchte ich noch einiges über Farbstoffe erwähnen, die ich mir durch Kuppeln des Bidiazokörpers mit Aminen und Phenolen hergestellt habe. Dass dieselben ungebeizte Baumwolle nicht gut färben würden, war vorauszusehen, da ja die Meta-Stellung zur Kuppelungsecke besetzt ist und dies nach Täuber B 23, 794 die Färbekraft herabsetzt, in manchen Fällen sogar ganz vernichten soll. Durch meine Versuche kann ich dies auch bestätigen. Trotzdem bietet es Interesse, einiges über Konstitution und Farbenschattierung dieser Benzidinfarbstoffe beizutragen.

Ein grosser Vorteil zur Reindarstellung der Farbstoffe ist es, dass der Bidiazokörper der o-Tolidin-m-disulfonsäure in reinen Krystallen herzustellen ist. Da die Farbstoffe nicht krystallisieren und meistens in Wasser löslich sind, so wäre es ohne diesen Vorteil nicht leicht, eine genügende Menge analysenreiner Substanz zu bekommen.

Kuppelung mit β-Naphtol.

3 g Bidiazokörper wurden in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge gelöst. Dazu gab ich eine Lösung von 3,42 g β-Naphtol.

Es bildete sich ein dicker roter Niederschlag, der abfiltriert und schliesslich abgesaugt wurde.

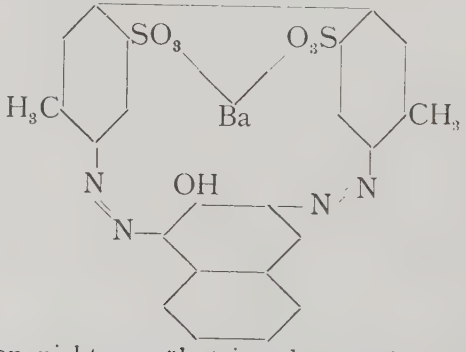
Bariumsalz des Farbstoffes.

Ein Teil des Natriumsalzes wurde in heissem Wasser gelöst, filtriert und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Bariumchlorid versetzt. Es bildet sich sofort ein roter, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Nach mehrmaligem Dekantieren und Filtrieren erhielt ich das Bariumsalz des Farbstoffes als rotes Pulver.

Die Bariumbestimmung ergab nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz:

Substanz: 0,4009 g
$BaSO_4$: 0,1359 g
Ba gefunden: 20,0 % Theorie 20,35 %.

Auf Grund einiger übereinstimmender Resultate glaube ich dem Bariumsalz folgende Konstitution geben zu können:



obgleich man nicht gewöhnt ist, dass auch eine Kuppelung in o-β-Stellung erfolgt.

Dr. Buntrock führt in Zeitschrift für angewandte Chemie, Heft 10 (1901) auch ähnliche Kuppelungen an.

Die freie Säure ist ein blauroter, in Wasser fast unlöslicher Körper.

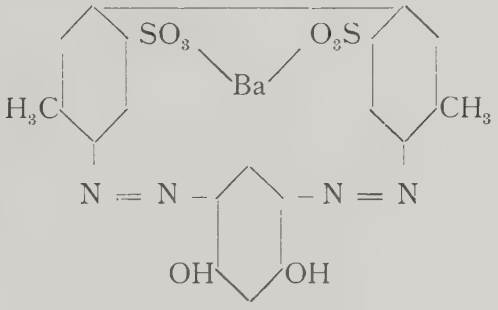
Kuppelung mit Resorcin.

4 g Bidiazokörper wurden mit 0,78 g Resorcin in alkalischer Lösung zusammengegeben; es entstand ein in Wasser gut löslicher schwarzbrauner Farbstoff. Auf Zusatz der theoretischen Menge Chlorbarium schied sich das Bariumsalz des Farbstoffes als brauner Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren, Absaugen, Nachwaschen und Trocknen erhielt ich ein schwarzbraunes Pulver, das in Wasser schwer löslich ist.

Eine Bariumbestimmung ergab nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz:

Substanz: 0,3200 g gefunden: Ba 21,2 %
$BaSO_4$: 0,1152 g

während folgende Formel einem Gehalt von 21,4 % entspricht:



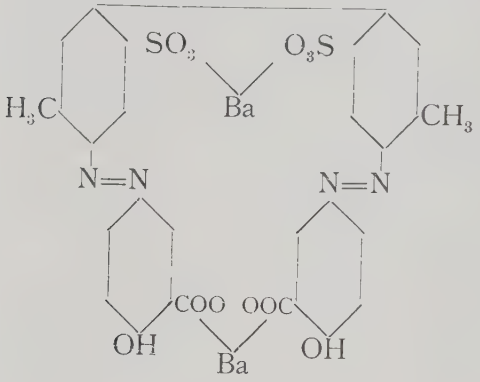
Kuppelung mit Salicylsäure.

4 g Bidiazokörper und 2,7 g Salicylsäure werden in alkalischer Lösung zusammengegeben.

Farbe der Flüssigkeit tief braunrot. Mittelst der theoretischen Menge Chlorbarium erhielt ich einen braungelben Niederschlag, der abfiltriert wurde. Nochmals mit Wasser erwärmt, filtriert und getrocknet bis zur Gewichtskonstanz

wurde das Bariumalz des Farbstoffes als gelbbraunes Pulver erhalten.

Substanz: 0,3663 g Ba gefunden: 29,1 %
$BaSO_4$: 0,1811 g Theorie: 29,2 %.



Kuppelung mit Naphthionsäure.

Verwendet wurden:

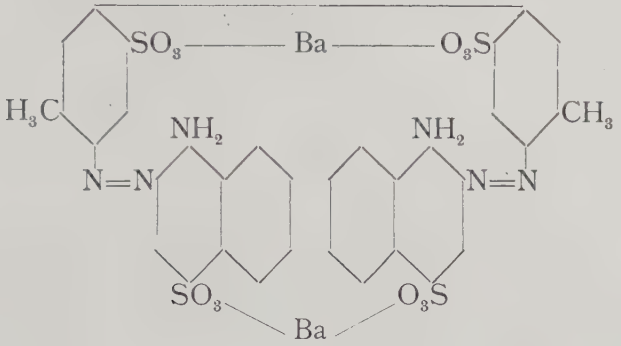
3 g Bidiazokörper
4 g naphthionsaures Natrium.

Löse das naphthionsaure Natrium in Wasser, gebe etwas Natriumacetat hinzu und versetze unter Umschütteln langsam mit dem Bidiazokörper, der in Essigsäure aufgeschlemmt ist. Nach mehreren Stunden ist die Kuppelung beendet. Jetzt giebt man reine Natronlauge hinzu, bis alles in Lösung gegangen ist, dampft auf dem Wasserbad etwas ein und giebt viel Alkohol zu, wobei das Natriumsalz des Farbstoffes als schöner, roter Niederschlag ausfällt, während das Natriumacetat in Lösung bleibt. Abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet erhält man ein rotes Pulver. In Wasser gelöst, hat die Flüssigkeit einen Stich ins Gelbe, wird auf Zusatz von wenig Säure blaurot und giebt mit viel Säure einen tiefblauen Niederschlag, was zu erwarten war.

Mit Chlorbarium stellte ich mir das Bariumsalz her, das sich als hellroter, in Wasser schwer löslicher Niederschlag absetzt. Filtriert und getrocknet ist es ein schwarzrotes Pulver.

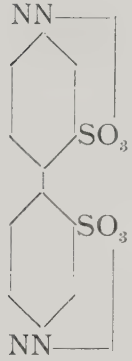
Substanz: 0,2621 g
$BaSO_4$: 0,1092 g

Ba gefunden: 25,0 %
Theorie: 25,3 %.



Hiermit bin ich am Ende meiner Untersuchungen über die o-Tolidin-m-disulfonsäure angelangt und möchte mich nun zur Benzidin-m-disulfonsäure wenden, die ja, wie man erwarten kann, sich ähnlich verhalten wird. Darstellungsmethoden, die sich gleich verhalten, werde ich nur kurz angeben oder auf das schon früher Besprochene verweisen.

Die Darstellung des Bidiazokörpers.

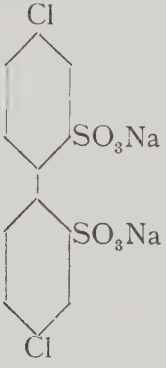


Krystallisiert frisch dargestellt mit 2 Molekülen Krystallwasser. (Limpricht.)

Die Darstellung ist wie bei der o-Tolidin-m-disulfonsäure, nur ist die Ausbeute an fester Substanz etwa 65%, das andere bleibt in Lösung. Der Bidiazokörper wird bei langsamem Auskrystallisieren in grossen, fast farblosen Nadeln erhalten.

Versuche, die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, stiessen auf die früher besprochenen Schwierigkeiten.

Eine Krystallwasser- und Chlorbestimmung des Natriumsalzes des Dichlorderivats



ergab 2 Moleküle Krystallwasser.

Substanz: 0,1531 g
AgCl: 0,0979 g

Theorie: 16,6%
gefunden: 15,8%.

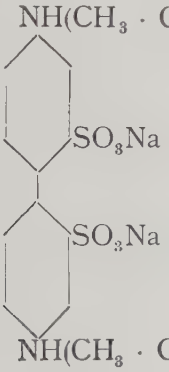
Ein Beweis, dass es wohl grösstenteils obengenannter Körper ist.

Etwas angenehmer als obige Untersuchungen, aber nicht so glatt wie die bei der o-Tolidin-m disulfonsäure, verlaufen die Versuche über die Acetylierung der Benzidin-m-disulfonsäure.

Die Begründung, warum es gerade nur auf folgende Weise gelingt, Acetylreste einzuführen, ist schon früher erbracht worden.

Darstellung des Dimonoacetylderivats.

10 g fein zerriebenes Benzidin-m-disulfonsaures Natrium wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben am Rückflusskühler erhitzt. In der ersten Zeit war kaum eine Veränderung an dem sich auf dem Boden des Rundkolbens befindlichen schweren Natriumsalz zu bemerken. Nach Verlauf von einigen Stunden und tüchtigem Kochen bestand der Kolbeninhalt aus einer weissen aufgequollenen Masse; aber es war nicht möglich, dieselbe in Lösung zu bringen. Nach fünfstündigem Erhitzen liess ich erkalten, verdünnte mit Alkohol und filtrierte ab. Der weisse Rückstand wurde in wenig warmem Wasser gelöst, worin er sehr leicht löslich ist, und mit viel Alkohol versetzt. Es schieden sich nun zum Teil ganz grosse nadelförmige Krystalle aus, die abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen wurden. Getrocknet und analysiert ergab sich ein Dimonoacetylderivat.



Bei 110° getrocknet berechnete sich aus dem Gewichtsverlust ein Gehalt von $1^1/_2$ Molekülen Krystallalkohol.

Substanz: 0,3843 g		Na	Theorie: 9,75 %
Na_2SO_4: 0,1132 g			gefunden: 9,55 %
Substanz: 0,3080 g		S	Theorie: 13,56 %
$BaSO_4$: 0,2986 g			gefunden: 13,31 %

Eine Bidiacetylverbindung konnte nicht erhalten werden.

Obgleich die Versuche über die Nitrierung der Benzidin-m-disulfonsäure resultatlos verliefen, d. h. keine fassbaren Nitroprodukte lieferten, so möchte ich dieselben doch nicht unerwähnt lassen, weil sie für weitere Untersuchungen nicht ohne Wichtigkeit sein dürften.

Zunächst benutze ich ein Verfahren, das von Täuber B. 23, 794 zur Nitrierung von Benzidin angegeben wird. Auf diese Weise sollte die Nitrogruppe in m-Stellung zur NH_2- und SO_3H-Gruppe treten. Zu diesem Zweck löste ich 10 g Benzidin-m-disulfonsäure in 75 g konz. Schwefelsäure und gab langsam und unter Umrühren 5 g Kaliumnitrat hinzu. Das Umrühren wurde 2 Stunden lang fortgesetzt. Die anfangs schwach gelbe Farbe der Lösung ging dabei in schwarzrot über. Die ganze Lösung wurde nun in 250 g Wasser unter Umrühren langsam eingetragen, woraus sich beim Abkühlen gelbe, kleine Krystalle ausschieden, die ich anfangs für den gesuchten Nitrokörper hielt. In Alkali lösen sich dieselben mit tiefroter Farbe.

Die Ausbeute betrug etwa 50 %.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab 3 Wasser im Molekül, ebenso wie im Ausgangsmaterial.

Zur Identifizierung der gelben Krystalle wurde eine grosse Anzahl Schwefelbestimmungen ausgeführt, allein die gefundenen Werte ergaben, dass sie in der Hauptsache aus Benzidin-m-disulfonsäure bestanden, die durch die Beimengung eines Körpers von geringerem Schwefelgehalt verunreinigt waren.

Diese Verunreinigung konnte ja ev. der gesuchte Nitrokörper sein. Zur Trennung vom Ausgangsmaterial stellte ich alle möglichen Salze dar, konnte aber keines finden, das zur Trennung passend gewesen wäre.

Mittelst Kupfersulfat erhielt ich gelbgrüne Krystalle, die sich in Wasser wenig lösen. Auf Zusatz von Ammoniak gingen dieselben allmählich in Lösung, aber nicht wie zu erwarten war mit blauer, sondern mit grüner Farbe, was nicht die gewöhnliche Färbung derartiger komplexer Salze ist.

Die Untersuchung der von den gelben Krystallen abfiltrierten Lösung ergab ebenfalls keine positiven Resultate.

Es wurde in der Wärme, bei Zimmertemperatur, in der Kälte nitriert, doch konnte nie ein Nitrokörper isoliert werden.

Durch Reduktion der roten Lösung verschwand die rote Farbe fast ganz, was darauf schliessen lässt, dass ein Nitrokörper vorhanden war, beweisen lässt sich damit aber nichts.

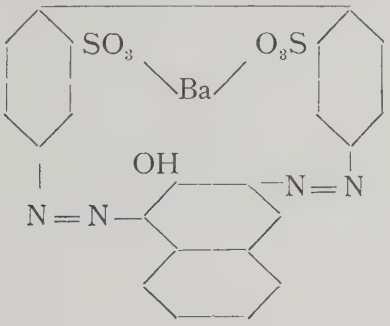
Entsprechend der o-Tolidin-m-disulfonsäure habe ich auch hier einige Farbstoffe hergestellt und untersucht.

Kuppelung mit β-Naphtol

ergab einen roten Farbstoff.

Alkalisch: tiefrot mit Stich ins Gelbe.

Sauer: etwas heller rot und Stich ins Blaue.



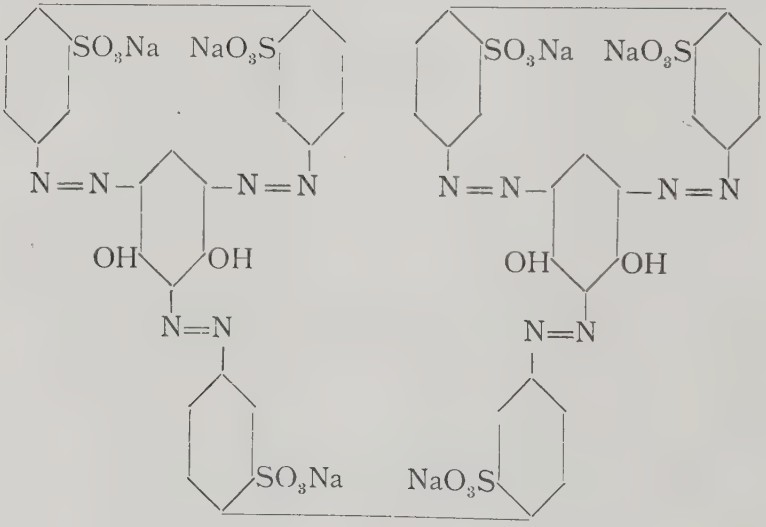
Nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz:

Substanz: 0,3360 g	Ba	Theorie: 21,24 %
$BaSO_4$: 0.1212 g		gefunden: 21,23 %

Also dieselbe Konstitution wie bei der o-Tolidin-m-disulfonsäure.

Kuppelung mit Resorcin.

Bei der Kuppelung mit Resorcin erhielt ich der Analyse nach zu urteilen, einen Farbstoff, wobei 3 Moleküle Bidiazokörper mit 2 Molekülen Resorcin gekuppelt hätten.



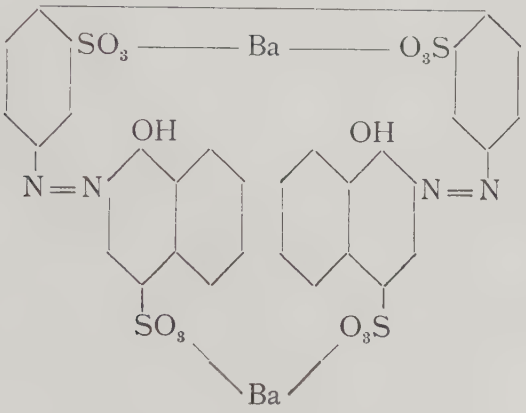
Nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz:

Substanz: 0,3769 g	Na	Theorie: 9,52 %
Na_2SO_4: 0,1134 g		gefunden: 9,75 %.

In Wasser mit braungelber Farbe löslich, die sich auf Zusatz von Alkali oder Säure kaum ändert. Vielleicht ist dieser Farbstoff auch eine Mischung.

Kuppelung mit α-Naphtol-α-monosulfonsäure.
(Nevile-Winther.)

Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich. Ich stellte mir daraus das schwerer lösliche Bariumsalz her, das aus viel Wasser umkrystallisiert ein dunkelrotes Pulver liefert. Die rote wässrige Lösung ändert auf Zusatz von Säuren kaum die Farbe.



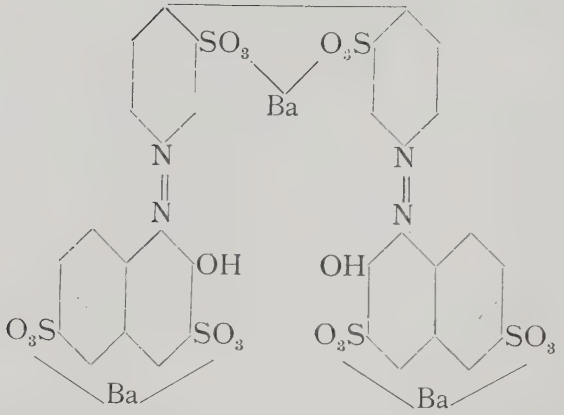
Getrocknet bis zur Gewichtskonstanz.

Substanz: 0,2878 g	Ba	Theorie: 25,28%
$BaSO_4$: 0,1236 g		gefunden: 25,28%.

Kuppelung mit β-Naphtol-disulfonsäure—R.

Das Natriumsalz ist ebenfalls sehr leicht in Wasser löslich; das daraus hergestellte Bariumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Getrocknet erhielt man es als schwarzrote, grünschillernde Masse.

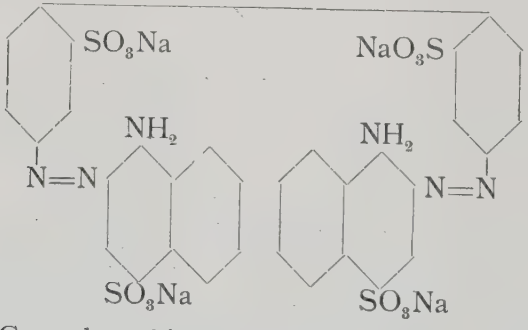
Das Natriumsalz löst sich mit schön roter Farbe in Wasser, die auf Zusatz von Säuren einen Stich ins Gelbe bekommt.



Substanz: 0,7257 g Ba Theorie: 29,85 %
$BaSO_4$: 0,3722 g gefunden: 30,19 %.

Kuppelung mit Naphthionsäure.

Verhält sich wie der bei der o-Tolidin-m-disulfonsäure entstandene Farbstoff.



Getrocknet bis zur Gewichtskonstanz.
Substanz: 0,5482 g Na Theorie: 10,2 %
Na_2SO_4: 0,1634 g gefunden: 9,7 %.

Die untersuchten Farbstoffe bieten ja im allgemeinen nichts Neues, sondern bestätigen nur schon vorher Bekanntes.

Untersuchungen über die Acetylierung von m-Diaminobenzidin wurden schon von Kopp (Inaug.-Diss. Giessen 1898) angestellt, allein er konnte das von ihm erhaltene Produkt durch verschiedene Analysen nicht identifizieren. Ich machte mir nun zur Aufgabe, Aufklärung über die Acetylderivate des m-Diaminobenzidins zu verschaffen.

Zunächst ging ich aus vom m-Diaminohydrazobenzol und versuchte, ob es vielleicht möglich wäre, hiervon eine Acetylverbindung zu erhalten. 5 g m-Diaminohydrazobenzol wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 15 ccm Essigsäureanhydrid etwa 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Giesst man die so erhaltene hellbraune Lösung in kaltes Wasser, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse Krystallnadeln aus. Diese wurden abgesaugt und in kochend heissem Wasser gelöst. Nach dem Filtrieren erhielt ich beim Erkalten der Lösung grosse, schillernde, weisse Nadeln, die bei 284° ohne Zersetzung schmelzen.

Zur Bestimmung, ob dieser Körper das Acetylderivat des Hydrazokörpers, oder ob während der Acetylierung eine Umlagerung zu Benzidin stattgefunden hat, kochte ich die weissen Krystalle mit Natronlauge, wobei Verseifung eintritt. Ist das Produkt ein Hydrazokörper, so muss dieser beim Verseifen in Freiheit gesetzt und, da an der Luft mit Alkali gekocht wird, zum Azokörper oxydiert werden, also Rotfärbung auftreten. Die Lösung blieb aber ganz wasserhell und schied beim Erkalten einen

Körper aus, der dem m-Diamidobenzidin sehr ähnlich sah und sich auch beim Diazotieren ähnlich verhielt. Zum Vergleich versuchte ich nun die freie Benzidinbase zu acetylieren.

Man löst das m-Diaminobenzidin in Eisessig und erhitzt mit etwas Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler kurze Zeit, hierauf giesst man in Wasser, woraus sich weisse Krystallnadeln abscheiden. Aus heissem Wasser umkrystallisiert erhielt ich dieselben Nadeln wie bei der Acetylierung des m-Diaminohydrazobenzols. Schmelzpunkt 284°.

Um nun noch eine physikalische Eigenschaft auf die Übereinstimmung beider zu prüfen, machte ich mit dem von Pawlewski im Chem. Centralblatt 1899 I[b] S. 1099 angegebenen Apparat eine Löslichkeitsbestimmung der beiden Acetylderivate.

In 100 ccm Wasser lösten sich bei 90°

0,790 g wasserfreie Substanz

von dem aus dem m-Diaminohydrazobenzol erhaltenen Produkt und

0,787 g wasserfreie Substanz

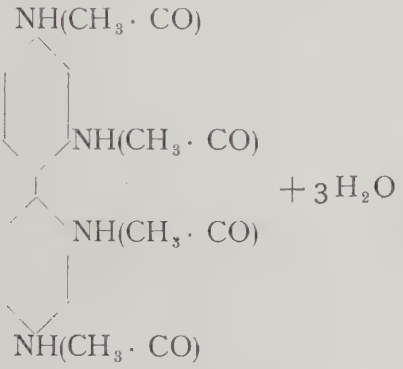
von dem aus dem m-Diaminobenzidin erhaltenen Produkt.

Die Körper haben also gleichen Schmelzpunkt, gleiche Löslichkeit in Wasser und gleiches Aussehen; ferner erhielt man bei der Verseifung des ersteren keinen Hydrazo- resp. Azokörper, sondern Benzidin. Es ist also hiermit bewiesen, dass bei der Acetylierung zugleich auch eine Umlagerung stattfindet, und dass dabei derselbe Körper entsteht wie bei der Acetylierung des m-Diaminobenzidins.

Die lufttrockene Substanz wurde auf 105—110° erhitzt und aus dem Gewichtsverlust ein Gehalt von 3 Molekülen Krystallwasser berechnet. Der Körper zerfiel dabei in ein feines weisses Pulver, das an der Luft wieder Feuchtigkeit aufnimmt. Dass sich dabei nicht etwa aus dem Molekül durch Wasserabspaltung ein neuer Körper

gebildet hatte, sondern dass der Verlust wirklich Krystallwasser war, wurde sehr einfach bewiesen. Man löste das weisse Pulver in heissem Wasser und erhielt beim Erkalten wieder die wohlbekannten farblosen Nadeln. Wenn der Verlust an Wasser auf Wasserabspaltung beruht hätte, so wäre durch einfaches Lösen in Wasser nicht der frühere Körper zurückgebildet worden.

Die Analyse ergab folgende Formel:



Das wasserfreie Derivat enthält:

Substanz:	0,2520 g	C	Theorie	62,8 %
CO_2:	0,5763 g		gefunden:	62,4 %
H_2O:	0,1329 g	H	Theorie:	5,76 %
			gefunden:	5,90 %
Substanz:	0,2700 g	N	Theorie:	14,65 %
N:	33,6 ccm		gefunden:	14,30 %.

Temperatur: 24°
Barometerstand: 750 mm.

Kopp hatte die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat ausgeführt und konnte sein so erhaltenes Produkt nicht identifizieren. Ich versuchte eine Acetylierung auf die von ihm beschriebene Art. Das m-Diaminobenzidin wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen, wobei das Benzidin unter Aufbrausen und starker Wärmeentwicklung in Lösung ging. Nun

versetzte ich noch mit wasserfreiem Natriumacetat und kochte 3 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und unter Kühlung mit Natronlauge versetzt. Sobald die Lösung alkalisch war, schieden sich weisse Krystalle aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 284° erhalten wurden. Also ist es dieselbe Acetylverbindung, die schon früher gewonnen wurde.

Versuche über Diazotierung.

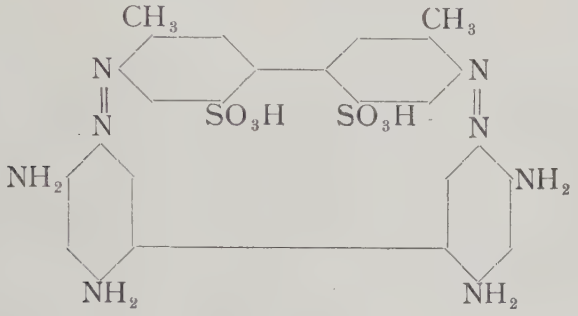
Da das m-Diaminobenzidin im weiteren Sinn ein m-Phenylendiamin ist, so ist vorauszusehen, was beim Diazotieren entstehen wird. Löst man das salzsaure Salz des m-Diaminobenzidins in Wasser und diazotiert, so entsteht auf Zusatz von wenig Natriumnitrit eine gelbrote Lösung, die nach längerem Stehen tief rotbraun wird.

Baumwolle in schwach alkalischer Lösung damit gefärbt, wird chokoladebraun, auf Zusatz von Säuren schlägt die Farbe in rotbraun um.

Giebt man soviel Natriumnitrit und Salzsäure hinzu, dass ein Niederschlag entsteht, so wird Baumwolle nicht mehr, Wolle dagegen schwach braunschwarz gefärbt.

Auf Zusatz der theoretischen Menge Natriumnitrit und Salzsäure entsteht ein Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit als schwarzbraunes Pulver auf den Boden setzt und in Wasser, Alkali, selbst konz. Schwefelsäure unlöslich ist. Die Farbstoffe entstehen durch Kuppelung von diazotiertem m-Diaminobenzidin mit noch nicht diazotiertem und da bei genügender Menge von salpetriger Säure diese immer weiter geht, so erhält man schliesslich ein sehr grosses Molekül, das in nichts mehr löslich ist. Sorgt man dafür, dass die Para-Ecke zu der einen Amido-Ecke besetzt ist, so kann beim Diazotieren keine Kuppelung unter sich stattfinden, und es müssen Farbstoffe durch Diazotieren und Kuppeln mit andern Körpern erhalten werden. Ich

versuchte dies, indem ich das salzsaure Salz des m-Diaminobenzidins mit dem festen Bidiazokörper der o-Tolidin-m-disulfonsäure zusammenbrachte. Dabei erhielt ich tiefrote, in Wasser unlösliche, glänzende Krystalle, die vielleicht folgende Konstitution haben könnten:



vielleicht auch ein Diazoamidokörper sind.

Dieses Produkt wurde von mir nicht mehr untersucht.

Ein anderer Versuch, an eben genannte Para-Ecke eine Sulfongruppe einzuführen, gelang nicht.

Erwärmt man das m-Diaminohydrazobenzol mit konz. Schwefelsäure auf ungefähr 100° und giesst in Wasser, so scheidet sich ein in Alkali unlöslicher Körper aus, der aus Alkohol in mehrere Centimeter langen, braunroten, feinen Krystallnadeln auskrystallisiert und sich als m-Diamidoazobenzol erweist. Bei höherem Erhitzen erhielt ich schwarze Zersetzungsprodukte.

Ähnlich verlief ein Versuch mit m-Diaminobenzidin und konz. Schwefelsäure.

Löst man das Acetylderivat des m-Diaminobenzidins in konz. Schwefelsäure und erhitzt auf ungefähr 100°, so erhält man eine hellgelbe Lösung, die mit Wasser und Alkali versetzt wieder weisse Nadeln ausscheidet, also unveränderte Acetylverbindung.

Versetzt man das salzsaure Salz des m-Diaminobenzindins mit konz. Schwefelsäure, so wird zunächst unter

starkem Aufschäumen die Salzsäure ausgetrieben. Nun erhitzte ich je $^1/_2$ Stunde lang auf

135^0 — 140^0
140^0 — 150^0
150^0 — 160^0
160^0 — 170^0

und nahm von Zeit zu Zeit mit dem Glasstab eine Probe heraus, wobei ich aber immer zum Teil unverändertes m-Diaminobenzidin konstatieren konnte. Zuletzt roch das ganze nach schwefliger Säure, und ich erhielt denselben schwarzen Körper wie früher.

Auf diese Weise dürfte es wohl nicht gelingen, eine Sulfongruppe einzuführen.

Rückblick.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgenden Punkten zusammenfassen:

1) Die Ausbeute an Nitrobenzol-m-sulfonsaurem Natrium und o-Nitrotoluol-p-sulfonsaurem Natrium bei der Sulfonierung des Nitrobenzols und Nitrotoluols werden bedeutend grösser, wenn der beim Auskochen des Rohprodukts mit Alkohol scheinbar unlösliche Rückstand nochmals auf die betreffenden Natriumsalze verarbeitet wird.

2) Die Umlagerung der mittelst elektrochemischer Reduktion rein dargestellten Hydrazolösungen in die Benzidin- resp. o-Tolidin-m-disulfonsäure gelingt mit ganz guter Ausbeute.

3) Die Umlagerung des m-Diaminohydrazobenzols in essigsaurer Lösung mit konz. Salzsäure ist, weil bequemer und rascher ausführbar, dem von Kopp (Inaug.-Diss. Giessen 1898) angegebenen Verfahren vorzuziehen.

4) Das m-Diaminobenzidin ist aus dem salzsauren Salz in graubraunen Krystallblättchen erhältlich.

5) Bei der Diazotierung, sowohl der Benzidin-m-disulfonsäure wie der o-Tolidin-m-disulfonsäure, erhält man die Diazokörper in gut ausgebildeten, schwach gefärbten und ziemlich beständigen Krystallnadeln.

6) Ein Versuch, bei der Benzidin- resp. o-Tolidin-m-disulfonsäure an Stelle der NH_2-Gruppen Chlor einzuführen, gelang nur in sehr wenig befriedigender Weise.

7) Die Nitrierung der Benzidin-m-disulfonsäure lieferte keine fassbaren Nitroprodukte.

8) Beim Kochen des Diazokörpers der o-Tolidin-m-disulfonsäure mit Alkohol konnten keine genau zu bestimmenden Produkte erhalten werden.

9) Die Acetylierung des o-Tolidin-m-disulfonsauren Natriums lieferte ein Dimonoacetylderivat und ein Bidiacetylderivat, während das Benzidin-m-disulfonsaure Natrium nur ein Dimonoacetylderivat ergab.

10) Die verschiedenen Farbstoffe zeigen die Farben, die zu erwarten waren und färben ungebeizte Baumwolle sehr wenig, was nach den Angaben von Täuber nicht überraschen konnte.

11) Das m-Diaminohydrazobenzol und das m-Diaminobenzidin liefern dasselbe Acetylderivat, nämlich eine Tetramonoacetylverbindung, die aus heissem Wasser in weissen Nadeln auskrystallisiert.

12) Beim Diazotieren des m-Diaminobenzidins erhält man einen braunroten Farbstoff, der schliesslich als schwarzbraunes Pulver ausfällt und kaum mehr in konz. heisser Schwefelsäure löslich ist.

13) Beim Vermischen einer wässrigen Lösung von salzsaurem m-Diaminobenzidin mit dem festen Bidiazokörper der o-Tolidin-m-disulfonsäure wurden braunrote, glänzende Krystalle erhalten, deren Konstitution nicht festgestellt ist.

14) Die Sulfonierung des m-Diaminobenzidins ergab nicht die gewünschte Sulfonsäure.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. K. Elbs im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt.

Ich gestatte mir, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er dem Fortgang meiner Untersuchungen stets entgegengebracht hat, und die vielseitige Unterstützung, die er mir in Rat und That zu teil werden liess.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Theodor Wohlfahrt, bin in Forchtenberg am 29. April 1877 geboren. Nach Besuch der Realanstalten in Hall und Heilbronn, bestand ich im Herbst 1896 in Heilbronn meine Reifeprüfung. Nach Verlauf des Militärjahres, während welcher Zeit ich an der Universität Tübingen immatrikuliert war, besuchte ich die technische Hochschule zu Stuttgart und bestand dort nach vier Semestern das Diplom-Vorexamen als techn. Chemiker. Im Herbst 1899 bezog ich die Universität Giessen, wo ich mich am physik.-chem. Laboratorium nach Beendigung der vorbereitenden Studien vorliegender Arbeit widmete.